This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 953 334 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication: 03.11.1999 Bulletin 1999/44

(51) Int Cl.6: A61K 7/13

- (21) Numéro de dépôt: 99400711.0
- (22) Date de dépôt: 23.03.1999
- (84) Etats contractants désignés:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Etats d'extension désignés:
 AL LT LV MK RO SI
- (30) Priorité: 06.04.1998 FR 9804234
- (71) Demandeur: L'OREAL 75008 Paris (FR)

- (72) Inventeur: Rondeau, Christine 78500 Sartrouville (FR)
- (74) Mandataire: Miszputen, Laurent L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle 92585 Clichy Cédex (FR)
- (54) Composition de teinture pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polymère substantif
- (57) L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et qui

est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.

Description

25

45

50

55

.;

.,

[0001] L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

[0002] L'invention a également pour objets les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

[0003] Dans le domaine capillaire, on peut distinguer deux types de coloration.

[0004] Le premier est la coloration semi-permanente ou temporaire, ou coloration directe, qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification de couleur plus ou moins marquée résistant éventuellement à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs; ils peuvent être mis en œuvre avec ou sans agent oxydant. En présence d'oxydant, le but est d'obtenir une coloration éclaircissante. La coloration éclaircissante est mise en œuvre en appliquant sur les cheveux le mélange extemporané d'un colorant direct et d'un oxydant et permet notamment d'obtenir, par éclaircissement de la mélanine des cheveux, un effet avantageux tel qu'une couleur unie dans le cas des cheveux gris ou de faire ressortir la couleur dans le cas de cheveux naturellement pigmentés.

Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des colorants dits "d'oxydation" comprenant les précurseurs de coloration d'oxydation et les coupleurs. Les précurseurs de coloration d'oxydation, appelés couramment "bases d'oxydation", sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants ajoutés au moment de l'emploi, en conduisant à la formation de composés colorés et colorants. La formation de ces composés colorés et colorants résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration appelés couramment "coupleurs" et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.

Pour varier les nuances obtenues avec lesdits colorants d'oxydation; ou les enrichir de reflets, Il arrive qu'on leur ajoute des colorants directs.

[0005] Parmi les colorants directs cationiques disponibles dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques notamment humaines, on connaît déjà les composés dont la structure est développée dans le texte qui va suivre; néanmoins, ces colorants conduisent à des colorations qui présentent des caractéristiques encore insuffisantes, à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), on dit alors que la coloration est trop sélective, que sur le plan de la tenacité, en terme de résistance aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux (lumière, intempéries, shampooings).

[0006] Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques capables de conduire à des colorations moins sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier à au moins un colorant direct cationique connu de l'art antérieur et de formules respectivement définies ci-après.

[0007] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0008] La présente invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (i)au moins un colorant direct cationique dont la structure répond aux formules suivantes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (ii)au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

[0009] (I) Le colorant direct cationique utilisable selon la présente invention est un composé choisi parmi ceux de formules (I), (II), (III), (III), suivantes :

a) les composés de formule (I) suivante :

$$A - D = D - \begin{pmatrix} R'_3 \\ - N \\ R_3 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}$$
 (I)

dans laquelle:

EP 0 953 334 A2

D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH2 ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C1-C4; un radical 4'-aminophényle,

R₃ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C1-C4 ou acétyloxy,

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

15

20

5

10

据特別研究機械 以及不知以及不過程度以一切以及可是不是要不可可以可以不可可以不可以可以可以

$$R_4$$
 R_4
 R_4
 R_4

25

$$R_4$$
 $N-N_+$
 R_4
 N
 R_4

40

35

$$R_{4} \longrightarrow R_{4}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{4}$$

50

これでは、 「機器はおからできばる」提案では機構をしませない。

55

dans lesquelles R_4 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R_5 représente un radical alcoxy en C_1 - C_4 , sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A_4 ou A_{13} et que R_3 est différent d'un radical alcoxy, alors R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) sulvante :

dans laquelle:

15

20

25

зо

35

40

45

50

55

 R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical atkyle en C_1 - C_4 ,

 $\rm R_7$ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec $\rm R_6$ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en $\rm C_1$ - $\rm C_4$,

 R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 , un radical -CN,

X représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :

$$R_{10}$$
 R_{10}
 R_{10}
 R_{10}
 R_{11}
 R_{12}
 R_{12}
 R_{13}
 R_{14}
 R_{15}
 R_{15}

dans lesquelles R₁₀ représente un radical alkyle en C₁-C₄, R₁₁ et R₁₂, identiques ou différents, représentant

EP 0 953 334 A2

un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C4;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :

5

10

$$E - D_{1} = D_{2} - (N)_{m} - R_{13}$$

$$X - R_{15}$$

(III)

(III')

dans lesquelles:

20

15

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C₁-C₄, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

25

R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₄,

R₁₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

30

35

R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

D₁ et D₂, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

m = 0 ou 1,

étant entendu que lorsque R₁₃ représente un groupement amino non substitué, alors D₁ et D₂ représentent simultanément un groupement -CH et m = 0,

Xº représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

40

E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :

45

E1

E2

55

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C1-C4;

E6

lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

E8

Ŕ

E7



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C1-C4.

[0010] Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

[0011] Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (152) suivantes :

45

50

55

25

30

金属の温度の関係として あるこ

The second section of the second sections are second as the second sections and sections and sections and sections are second sections.

A Characteristic of the characteristic of the contract of the characteristic of the char

25

35

30
 H_3C-N+ $CH=CH CH_3$ CH_3 CH_3

CH₃ CH
$$\stackrel{CH_3}{\longrightarrow}$$
 CH $\stackrel{CH_3}{\longrightarrow}$ CH $\stackrel{C$

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH CH_3$
 C_2H_4CN
(15)

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH CH_3$
 $CI^ CH_3$

THE STATE OF THE S

CH₃
$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 $CI^ CH_3$ $CI^ CH_3$ $CI^ CH_3$

CH₃

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

The State of the S

A STATE OF S

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N C_2H_5$
 C_2H_5
 C_2H_5
 CH_3

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 C_2H_4 -CN
 C_2H_4 -CN
 C_2H_4 -CN

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 C_2H_5
 C_1
 C_2H_5

:::

$$CH_3$$
 $N=N N=N CI^ CH_2$ - CH_2 - NH_2
 CH_3

CH₃

$$N=N$$

$$N=N$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

(123)

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
N \\
N \\
N \\
N \\
CH_{2} - CH_{2} - CN
\end{array}$$
(I22)

A MAN TO THE TAX TO TH

15

CH₃ OCH₃

 CH_3 CH_3

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 $CH_$

$$_{40}$$
 H_3C-N+ $N=N CH_3$ CH_3 CH_3

$$CH_3$$
 $N=N-N+$
 $N=N-N+$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

以中一百日**城**县,农园区内的旧居。

35

CH₃-N+
$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

40
 H_3C-O $N=N+$ $N=N CH_3$ CI $(I35)$

$$N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (136)$$

$$N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (136)$$

$$CH_3 \qquad CI \qquad (136)$$

The second of th

1967年 1987年 1987年

(4) 文本文献書書 (4)

$$H_3C$$
 O
 $N+$
 CH_3
 CH_3

S
$$N=N=N$$
 CH_3 CI CH_3 CH_3

THE STATE OF THE S

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N CH_3$
 CH_3
 CH

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

A SAMONE OF SAMONE SAMON AND A SECOND OF SAMON ASSESSMENT OF SAMON

THE REPORT OF THE PARTY OF THE

50

25

$$\begin{array}{c|c}
 & C_2^{H_5} \\
 & N+ \\
 & N=N \\
 & CH_3 \\
 & CH_3SO_4
\end{array}$$
(149)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CI
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 O-CH₃
 $N+$
 $N=N CH_3$
 CH_3
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

15 et

30

35

45

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

[0012] Parmi les composés de structures (II) à (152) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (11), (12), (114) et (131).

[0013] Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (1112) suivantes :

H₃C
$$N+-S$$
 $N=N CH_3$ CH_3 CH_3 CH_3

N=N CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

$$_{5}$$
 CH_{3} $N+$ $N=N N=N CH_{3}$ CH_{3} CH_{3} CH_{3}

Children and the second of the second second

The state of the s

The second second of the second of the second secon

25

40

50

30
 H_3C $N+$ $N=N N$ CH_3 CH_3

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3SO_4
 CH_3

The second of th

10

$$CH_3$$
 $N+V=N-V=N$
 CH_3
 CH_3SO_4 (II10)
 CH_3

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

et

Comprehensive States Comment of the Comment of the

5
 CH_3
 $^{N+}$
 N

[0014] Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

S
$$CH=N-N-CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 $CH=N-N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

55

40

10

15

\$2000 1000 \$2000 \$2000 \$1000

The state of the s

The second secon

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 $CI^ CH_3$
 $CI^ CH_3$

20

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3SO_4 (III6)

30

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

$$H_3C-N+ \longrightarrow CH=N-N- \longrightarrow CI \qquad (III8)$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI (III9)

Water and the state of the section o

$$CH=N-N$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

CH=N-N-CH₃

$$CH_3$$

$$H_3C-N+ CH=N-N-CH_3 CH_3SO_4 (III13)$$

$$CH=CH CH_3$$
 CH_3COO (III15)

THE PROPERTY OF THE PROPERTY O

$$H_3C-N+$$
 CH=CH- NH_2 CH₃COO (III16)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI^- (III17)

$$H_3C-N+ \longrightarrow CH=N-N- \longrightarrow CI \qquad (III17)$$

et

$$CI \longrightarrow N = N \longrightarrow CI \longrightarrow (III18)$$

$$H_3C \longrightarrow N + \bigcup_{CH_3}$$

一日十二日間等於各四日日日於 弘衛縣

Contraction of the State of the

20

35

45

[0015] Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (1114), (1115) et (11113).

[0016] Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes:

$$CH_3$$
 $N+$ $CH=CH$ $N+$ CH^2 $(III'2)$

$$S$$
 CH_3
 N
 N
 N
 N
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

[0017] Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0018] (ii) Le polymère substantif cationique ou amphotère utilisable selon la présente invention est choisi dans le groupe constitué par :

- 20 1/- les dérivés cationiques cellulosiques à l'exception du Polyquatemium 10;
 - 2/- les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide (méth)acrylique ;
 - 3/- les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium;
 - 4/- les polymères polyammonium quaternaire choisis parmi :
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_{3} & CH_{3} \\
 & | & | \\
N^{+}_{CH} (CH_{2})_{3} & N^{+}_{CH} (CH_{2})_{6} \\
 & | & | & | & | \\
CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$
(IV)

les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :

les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VI) suivante :

55

13

30

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂)_r.CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7;

5/- les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;6/- leurs mélanges.

THE CONTRACTOR STATE OF THE STA

15

50

55

- [0019] Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères utilisés conformément à l'invention est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 (5) pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).
- [0020] Ces polymères substantifs peuvent être choisis parmi ceux antérieurement décrits dans la littérature, en particulier dans la demande de brevet EP-A-0 557 203, de la page 4, ligne 19, à la page 12, ligne 14.
- [0021] On peut citer, parmi les dérivés cellulosiques cationiques, les dérivés d'éthers de cellulose quaternisés tels que ceux décrits dans la demande EP-A- 0 189 935, et en particulier le polymère commercialisé sous la dénomination "Quatrisoft LM 200" par la société Union Carbide; ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement lauryldiméthylammonium et y sont répertoriés sous l'appellation de "Polyquaternium 24".
- [0022] Pami les polymères substantifs du type homopolymère et copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) "Polyquatemium 37", "Polyquatemium 32" et "Polyquatemium 35", qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquatemium 37", à l'homopolymère poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquatemium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquatemium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyldiméthyl-acétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH. [0023] Pami les polymères substantifs du type copolymère d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide (méth)acrylique utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon.
- [0024] Parmi les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier:
- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

$$\begin{array}{c|cccc} CH_{3} & CH_{3} \\ \hline & | & | \\ \hline N^{+}_{Cl} & (CH_{2})_{3} & -N^{+}_{-} & (CH_{2})_{6} \\ & | & | & | & | \\ CH_{3} & CH_{3} & | & | & | \\ \end{array}$$

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris

entre 9500 et 9900 ;

5

10

20

25

30

35

45

50

 les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :

 $\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & C_2H_5 \\
 & | & | \\
N & | & | \\
N & | & | & | \\
CH_2 & | & | & | \\
CH_3 & C_2H_6
\end{array}$ (V)

- et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;
 - les polymères décrits et préparés dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, et constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VI) suivante :

 $\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
CI & CI \\
\hline
N - (CH_{2})_{\overline{p}} NH - CO - D - NH - (CH_{2})_{\overline{p}} N - (CH_{2})_{2} - O - (CH_{2})_{2}
\end{array}$ (VI) $CH_{3} & CH_{3}$

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂),CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, la masse moléculaire desdits polymères étant de préférence inférieure à 100 000, et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 50 000; de tels polymères sont notamment vendus par la société Miranol sous les dénominations "Mirapol A15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175";

[0025] Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs cationiques utilisables conformément à l'invention , on peut citer en particulier:

- a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle; on peut citer parmi ceux-ci :
 - le copolymère Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (20/80 en poids) vendu sous la dénomination commerciale COPOLYMER 845 par la société I.S.P.
 - les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, vendus sous les dénominations GAFQUAT 734, 755, 755 S et 755 L par la société I.S.P.
 - les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, vendus sous la dénomination commerciale PECOGEL GC-310 par la société U.C.I.B. ou encore sous les dénominations AQUAMERE C 1031 et C 1511 par la société BLAGDEN CHEMICALS,
 - les PVP/Méthacrylate de diméthylaminoéthyle/Oléfine en C8 à C16, quaternisés ou non quartemisés, vendus sous les dénominations GANEX ACP 1050 à 1057, 1062 à1069, 1079 à 1086, parla société I.S.P.
 - le PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, vendu sous la dénomination GAFFIX VC
 713 par la société I.S.P.
- b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium (M.A.P.T.
 A.C.), parmi lesquels on peut citer notamment :
 - les copolymères Vinylpyrrolidone / M.A.P.T.A.C., vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT

ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

5

10

15

25

30

35

55

.

c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

 les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société B.A.S.F.

le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.

 le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

[0026] La concentration en polymère substantif (II) dans la composition de teinture selon l'invention peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition de teinture, et de préférence entre 0,1 et 5 %.

[0027] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol; les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, ainsi que les produits analoques et leurs mélanges.

[0028] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0029] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 2 et II environ, et de préférence entre 5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

[0030] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0031] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VII) suivante:

$$R_{18}$$
 $N \cdot W \cdot N$ R_{20} (VII)

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆; R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

[0032] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) définis précédemment, contenir un ou plusieurs colorants directs additionnels qui peuvent par exemple être choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants anthraquinoniques, les colorants naphtoquinoniques, les colorants triarylméthaniques, les colorants xanthéniques, les colorants azoïques non cationiques.

[0033] Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention contient, en plus du ou des colorants directs cationiques (i) une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques. Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0034] Lorsqu'elle est destinée à la teinture d'oxydation, la composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du colorant direct cationique (i) et du polymère substantif (ii) ainsi que des bases d'oxydation, un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre le ou les colorants direct(s) cationique(s) (i) et la ou les bases d'oxydation.

[0035] Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les

EP 0 953 334 A2

coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- [0036] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents tensioactifs, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents filtrants, des agents opacifiants.
- [0037] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15

20

25

35

The state of the s

With the Colon Man State of the Colon Man and the Colon State of the Colon Man and t

With the second property of the second

- [0038] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de shampooings, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. La présentation sous forme de shampooing est particulièrement préférée.
- [0039] Lorsque l'association du colorant direct cationique (i) et du polymère substantif (ii) selon l'invention est utilisée dans une composition destinée à la teinture d'oxydation (une ou plusieurs bases d'oxydation sont alors utilisées, éventuellement en présence d'un ou plusieurs coupleurs) ou lorsqu'elle est utilisée dans une composition destinée à la teinture directe éclaircissante, alors la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre au moins un agent oxydant, choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases et les oxydoréductases à deux électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est particulièrement préférée.
- [0040] Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- [0041] Selon une première variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- [0042] Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.
- [0043] Selon une deuxième variante de ce procédé de teinture conforme à l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.
- [0044] Selon une forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins une base d'oxydation et au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère (ii) tel que défini précédemment.
- [0045] Selon une autre forme de réalisation particulière de ce procédé de teinture, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un agent oxydant, le procédé de teinture comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère tel que défini précédemment.
- 50 [0046] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.
- 55 [0047] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

THE WAY IN WITH THE RESERVE

0

EXEMPLE 1:

5 [0048] On a préparé la composition de teinture suivante :

	Colorant direct cationique de formule 1(2)	0,125 g
10	Paraaminophénol	0,120 g
	5-N-β-hydroxyéthylamino-2-méthyl-phénol	0,125 g
	Polymère substantif: copolymère de chlorure de	
	diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique (80/20 en poids)	
	vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société]
15	CALGON	1,0 g M.A.*
	Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de	
	matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.*
20	Acide oléique	3,0 g
	Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale	7,0 g
	ETHOMEEN 012 par la société AKZO	
	Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de	3,0 g M.A.*
	sodium, à55% de M.A	
25	Alcool oléique	5,0 g
	Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	Propylèneglycol	3,5 g
	Dipropylèneglycol	0,5 g
30	Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
	Ethanol	7,0 g
	Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A	0,455 g M.A.*
	Acétate d'ammonium	0,8 g
	Antioxydant, séquestrant	q.s.
	Parfum, conservateur	q.s.
35	Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0 g

M.A.*: Matière Active

[0049] Au moment de l'emploi, on a mélangé cette composition avec une quantité égale d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

[0050] La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

[0051] Elles ont été teintes dans une nuance blond clair à reflet rouge intense.

EXEMPLE 2:

45

50

55

[0052] On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct cationique de formule I(14)	0,09 g
Polymère substantif de type polyammonium quaternaire	
de formule(IV)	1,0 g M.A.*
Nonyl phénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène	8,0 g
2-amino-2-méthyl-propanol q.s pH 9	
Eau déminéralisée q.s.p	100 g

M.A.*: Matière Active

[0053] La composition ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

[0054] Elles ont été teintes dans une nuance cuivrée intense.

Revendications

5

10

15

20

25

30

55

 Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, renfermant dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins un colorant direct cationique de formules suivantes (i), (ii), (iii), (iii);

 $A-D=D-\begin{array}{c} R'_3 \\ N \\ R_2 \end{array} \qquad (I)$

formule (I) dans laquelle :

D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

 R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH $_2$ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 ; un radical 4'-aminophényle,

 ${\bf R_3}$ et ${\bf R'_3}$, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en ${\bf C_1}$ - ${\bf C_4}$ ou acétyloxy,

X représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

35 R_{4} R_{4}

EP 0 953 334 A2

Control and Newson Charlest Section.

55

et

5	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	R_4 N R_4 R_4 R_8	$ \begin{array}{c} R_4 \\ \downarrow \\ N \\ N \\ R_4 \end{array} $ $ A_9 $
15	N-N+R ₄	$R_{5} = \begin{pmatrix} R_{4} \\ N = N + \\ - \end{pmatrix}$	R ₄ O N+ R ₄
25	R₄ A ₁₀	A ₁₁	R₄ A ₁₂
30	=N+ R ₄	: R ₄	$N \longrightarrow N^+$
<i>35</i> _.	A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅
40	R ₄	R ₄	
45	N+ N-s;	R_4 $N+$ N	N+ R ₄
50	A ₁₆	A ₁₇	A ₁₈

$$R_4$$
 N
 N
 R_4
 A_{19}

dans lesquelles R_4 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R_5 représente un radical alcoxy en C_1 - C_4 , sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A_4 ou A_{13} et que R_3 est différent d'un radical alcoxy, alors R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

formule (ii) dans laquelle :

第2000年度は「数数を数型」といい、「対象を

5

10

15

30

35

40

55

R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

 $\rm R_7$ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec $\rm R_6$ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en $\rm C_1$ - $\rm C_4$,

 R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 , un radical -CN,

X représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :

$$R_{10}$$
 R_{10} R_{10} R_{10} R_{10} R_{10} R_{11} R_{12} R_{12} R_{13} R_{14} R_{15} R

dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

$$E - D_{1} = D_{2} - (N)_{m} - R_{13}$$

$$X = R_{15}$$

$$R_{17} = R_{16}$$
(III)
$$R_{16}$$
(III)

formules (III) et (III') dans lesquelles :

magnetic and a second of the second of the second

15

20

35

40

45

50

55

 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1 - C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

 R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1 - C_4 ,

R₁₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

 R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

 $\mathbf{D_1}$ et $\mathbf{D_2}$, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH, $\mathbf{m}=0$ ou 1,

étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et m=0,

X représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

E représente un groupement choisi par les structures El à E8 suivantes :

The second of the second of the second of

45

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C_1 - C_4 ; lorsque m=0 et que D_1 représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

EP 0 953 334 A2

dans laquelle R' représente un radical alkyle en C1-C4;

5

10

15

20

25

35

40

50

55

では、1000年 | 香門の田本のでは、1000年 (1888年) 1886年 1888年 1888年

ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle contient en outre (ii)au moins un polymère substantif cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par:

- 1/- les dérivés cationiques cellulosiques à l'exception du Polyquaternium 10;
- 2/- les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide (méth)acrylique ;
- 3/- les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium;
- 4/- les polymères polyammonium quatemaire choisis parmi :
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :

$$\begin{array}{c|cccc} CH_{3} & CH_{3} \\ \hline & | & | \\ | & | & | \\ N^{+}_{Cl^{+}} (CH_{2})_{3} - N^{+}_{-} - (CH_{2})_{6} \end{array} \right] \qquad (IV)$$

$$CH_{3} \qquad CH_{3}$$

les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :

$$\begin{array}{c|ccccc} CH_{3} & C_{2}H_{5} \\ & & | & & | \\ & & | & & | \\ N^{+}_{Br}(CH_{2})_{3} & -N^{+}_{GCH_{2}}(CH_{2})_{3} & \\ & & | & Br \\ & & C_{2}H_{5} \end{array} \tag{V}$$

les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VI) suivante :

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂), CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7;

- 5/- les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques;
- 6/- leurs mélanges.
- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 $N+$
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N- \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ C_2H_5 \end{array}$$

A STATE OF THE STA

$$C_{2}H_{4}-CN$$
 $C_{2}H_{4}-CN$
 $C_{2}H_{4}-CN$
 $C_{2}H_{4}-CN$
 $C_{2}H_{4}-CN$

A STATE OF THE PROPERTY OF THE

$$CH_3$$
 N
 $N=N$
 CI
 CH_2 - CH_2 - NH_2
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 $N=N$
 $N=N$
 CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH
 CH_3

William Control of Market William

CH₃

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & N=N- \\
 & NH_2
\end{array}$$
C1 (126)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_2 - CH_2 - CN
 CH_3
 CH_3
 CH_3

TO SEE THE PROPERTY OF THE PRO

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

$$H_3C-N+$$
 $N=N CH_3$
 CH_3
 CH_3

DAMES AND STREET STREET

$$N=N$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

5
 $H_{3}C-O$
 $N=N+$
 $N=N+$
 $N=N N=N+$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}

COMMENT AND CONTRACTOR OF THE PARKER.

THE SERVICE OF THE PROPERTY OF

$$N = N$$
 $N = N$
 $N =$

$$N+CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

40
$$N = N +$$
 $H_3C-O - N = N -$
 $N = N +$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

The subspection of the device of the device

A Commence of the State of the

The contract of section of the secti

25

35

$$N = N = N$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 $N = N$
 $N = N$
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & N=N- \\
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$
CI (144)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N CH_3$
 CH_3
 CH

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 $CH_$

A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY

50

$$C_2H_5$$
 $N+$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3SO_4
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=$
 $N=$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 $O-CH_3$
 $N+$
 $N=N$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

EP 0 953 334 A2

- 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques répondent aux structures (I1), (12), (114), et (131).
- 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1 à (II12) suivantes :

(2) 「日本のでは、大きなないでは、これには、これには、まななる。 20 Man Andrew Companies できた。

The control of the first of the Ballion of the San State of the San State

40

55

30
 $N=N CH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 CH_3 CI CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

AND THE RESERVE OF THE PROPERTY OF THE PROPERT

The state of the same of the state of the second state of the seco

50

15

25

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3SO_4
 CH_3
 CH_3

CH₃ CH₃ CH₃

$$H_3C$$
 NH
 S
 CH_3SO_4 (II11)

50 et

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (1111) à (III18) suivantes :

$$CH = N - N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CI$$

$$CH_3$$

$$H_3C$$
 $N+$
 $CH=N-N$
 $CH=$
 C

TO SERVICE THE PART OF SERVICE SERVICES OF THE SERVICE SERVICES.

ARREST SERVICE CONTROL OF SERVICE AND SERVICE OF SERVIC

$$H_3C-N+ CH=N-N-CH_3SO_4 (III4)$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CI
 CH_3
 CI
 $(III5)$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3SO_4 (III6)

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

$$H_3C-N+ CH=N-N-CH_3 CI^{-} (III8)$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CI (III9)

A COMPANY OF THE RESERVE OF THE PROPERTY OF TH

$$CH_3SO_4 \quad (III10)$$

$$CH_3 \quad CH_3$$

20

$$CH=N-N$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

35

不是不是是一个,不是不是一个,不是不是一个,我们们也不是一个,我们们也不是一个,我们们也不是一个,我们们也会会会的一个,我们们也会会会的一个,我们们也会会会会会

$$H_3C-N+$$
 — $CH=N-N-$ — CH_3 CH_3SO_4 (III13)

$$CH = CH - CH_3 COO^{-}$$
 (III15)

orden in de de material de la composition della composition della

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH NH_2$
 CH_3COO
(III16)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$ CI^- (III17)

45 et .

- 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III4), (III5) et (III13).
- 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :

A POST OF A MARKET AND A STANDARD ASSESSMENT OF A POST OF A STANDARD OF

20

35

$$CH_{\overline{3}}N+$$
 $CH=CH$
 NH
 CI
 $(III'2)$

et

$$CH_3$$
 $N+N+N=N$
 CH_3
 CH_3

ĊH₃

EP 0 953 334 A2

- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) ou (III') représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition.
- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules
 (I), (II), (III) ou (IIII') représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition.

10

25

45

- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère substantif cellulosique est un Polyquaternium 24.
- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le polymère substantif du type copolymère d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide (méth)acrylique est un copolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique (80/20 en poids).
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type homopolymère et copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sont choisis parmi l'homopolymère poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, le copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, le méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyldiméthylacétylammonium.
 - 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère de Vinylpyrrolidone à motifs cationiques sont choisis parmi :
 - a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle;
 - b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium;
 - c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium.
- 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 10 à 13, caractérisée par le fait que le ou les polymères
 30 substantifs (ii) représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.
 - 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les polymères substantifs (ii) représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 35 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 2 et II, et de préférence entre 5 et 10.
 - 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation et qu'elle contient une ou plusieurs bases d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
 - Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,0005
 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
 - 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.
 - 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

EP 0 953 334 A2

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

各樣的發情所以不行樣人因行行

5

10

15

20

25

30

40

45

50

- 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est destinée à la teinture d'oxydation ou la teinture directe éclaircissante et qu'elle renferme au moins un agent oxydant.
- 25. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 24, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 26. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 24, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, sans rinçage final.
- 27. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A1) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini dans les revendications précédentes et au moins une base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B1) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A1) ou la composition (B1) contenant le polymère substantif (ii) tel que défini dans les revendications précédentes.
- 28. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A2) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique (i) tel que défini dans les revendications précédentes et, d'autre part, une composition (B2) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, la composition (A2) ou la composition (B2) contenant le polymère substantif (ii) tel que défini dans les revendications précédentes.
- 29. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A1) ou (A2) telle que définie à la revendication 27 ou 28 et un second compartiment renferme la composition (B1) ou (B2) telle que définie à la revendication 27 ou 28.

(11) EP 0 953 334 A3

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3: 08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: A61K 7/13

- (43) Date de publication A2: 03.11.1999 Bulletin 1999/44
- (21) Numéro de dépôt: 99400711.0
- (22) Date de dépôt: 23.03.1999
- (84) Etats contractants désignés:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE Etats d'extension désignés: AL LT LV MK RO SI

- (30) Priorité: 06.04.1998 FR 9804234
- (71) Demandeur: L'OREAL 75008 Paris (FR)

- (72) Inventeur: Rondeau, Christine 78500 Sartrouville (FR)
- (74) Mandataire: Miszputen, Laurent L'OREAL-DPI 6 rue Bertrand Sincholle 92585 Clichy Cédex (FR)
- (54) Composition de teinture pour fibres kératiniques avec un colorant direct cationique et un polymère substantif
- (57) L'invention concerne une composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique de formule donnée, et qui

est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture la mettant en oeuvre.



Office européen RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 99 40 0711

tégorle	Citation du document avec i des parties perfin	ndication, en cas de besoin, entes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)	
	R 2 282 860 A (L'OREAL) 26 mars 1976 (1976-03-26) 4 exemple I *		1	A61K7/13	
	WO 95 15144 A (CIBA- 8 juin 1995 (1995-00 * exemple 1 *		1		
	EP 0 132 960 A (BRI 13 février 1985 (198 * le document en en	35-02-13)	1		
	DE 44 21 031 A (HENI 21 décembre 1995 (19 * le document en en	995-12-21)	1		
	DE 295 12 302 U (KAO CORP.) 28 novembre 1996 (1996-11-28) * exemples 1-3 *		1		
, Х	EP 0 850 638 A (L'0 1 juillet 1998 (199 + exemple 2 +		1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL6)	
Lep	résent rapport a été établi pour to				
	Lieu de la recherche	Date d'achievement de la rechard		Examinateur	
	LA HAYE	17 janvier 20		ikman, J-F	
X : par Y : per aut A ant	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITE ribulièrement pertinent à lui seul ribulièrement pertinent en combinaison re document de la même catégorie (ère-plan technologique utgation non-écrite	E : document date de de n avec un D : cité dans L : cité pour c	i principe à la base de l t de bravet antérieur, m épôt ou après cette dat la demande d'autres raiscris de la même turnille, doc	als publié à la c	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 0711

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recharche européenne visé ci-dessus.

Les dits members sont contenus au fichier informatique de l'Officeeuropéen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

EPO FORM PO460

17-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
FR 2282860	A	26-03-1976	LU	70835 A	19-08-19	
			BE	832887 A	01-03-19	
			CA	1051875 A	03-04-19	
			CH	581997 A	30-11-19	
			DE	2538363 A	13-05-19	
			GB	1491930 A	16-11-19	
			ĪŢ	1050599 B	20-03-19	
			ŪŠ	3985499 A	12-10-19	
			ÜS	4151162 A	24-04-19	
				113110E //	24-04-19	
WO 9515144	A	08-06-1995	AU	671394 B	22-08-199	
			AU	8144794 A	19-06-199	
			BR	9405984 A	06-02-199	
			CA	2153332 A	08-06-199	
			CN	1117265 A	21-02-199	
			ΕP	0681464 A	15-11-199	
			JP	8507545 T	13-08-199	
			US	5888252 A	30-03-199	
			ZA	9409469 A	30-05-199	
EP 132960	A	13-02-1985	US	4559057 A	17-12-198	
			AT	45494 T		
			ĴP	1746203 C	15-09-198	
			JP	4034963 B	25-03-199	
			JP	60105608 A	09-06-199 11-06-198	
DE 4421031	Α	21-12-1995	4.7			
DE TTEIGH	^	21-12-1999	AT	175866 T	15-02-199	
			DE	59504918 D	04-03-199	
			MO	9534273 A	21-12-199	
			EP	0765154 A	02-04-199	
			ES	2128741 T	16-05-199	
			GR	3029294 T	28-05-199	
DE 29512302	U	28-11-1996	AUCUN			
EP 850638	A	01-07-1998	FR	2757388 A	26-06-199	
			AT	183917 T	15-09-199	
			AU	693751 A	02-07-199	
			BR	9706323 A	04-05-199	
			CA	2222852 A	23-06-199	
			CZ	9704076 A	15-07-199	
			DE	69700467 D	07-10-199	
			ĎĒ	69700467 T	16-12-199	
			HŪ	9702527 A	28-01-199	
			JP	2974645 B	10-11-199	
			JP	10182379 A	07-07-199	
			٧.	IOIULUIU N	01-01-133	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 0711

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdis members sont conternus au fichier informatique de l'Officeeuropéen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-01-2000

Document bravet cité au rapport de recherche	Date de publication	M. fam	embre(s) de la ille de brevet(s)	Date de publication
EP 850638 A		PL	323986 A	06-07-199
				
		-		•
			-	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

7.5